Zur Valenztautomerie ungesättigter Systeme

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Wilhelm Wiemer

aus Dortmund

Marburg 1931

Druck von Thomas & Hubert, Weida i. Thür.

Referent: Herr Privatdozent Dr. G. Wittig.

Korreferent: Herr Professor Dr. H. Meerwein.

Als Dissertation angenommen am 15. Dezember.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 1930.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555603_0088

Theoretischer Teil.

Der ungesättigte Charakter des Äthylens und seiner Derivate kommt in der klassischen Formulierung der Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen

$$H_2C = CH_2$$

Äthenform

nicht zum Ausdruck. Die zweite Möglichkeit der Formulierung

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ \quad | \qquad | \end{array}$$

Äthandiylform

entspräche einem zweiwertigen Kohlenstoffradikal, einer Verbindungsgruppe, die den Olefinen nicht ohne weiteres gleichgesetzt werden kann. In der Sprache der Oktetttheorie von Kossel, Lewis und Langmuir[1]) würde man an die Stelle der Valenzstriche Elektronenpunkte setzen und zu Formeln gelangen,

$$\begin{array}{l} H \quad H \\ \cdot\cdot \quad \cdot\cdot \\ H : C : : C : H \end{array} \qquad \text{und} \qquad \begin{array}{l} H \quad H \\ \cdot\cdot \quad \cdot\cdot \\ H : C : C : H, \\ \cdot \quad \cdot \end{array}$$

die dem Verständnis der olefinischen Eigenschaften ebensowenig Rechnung tragen.

Wenn man nun bedenkt, daß die Eigenschaften, welche die Radikale auszeichnen (die Tendenz, eigene oder fremde

[1]) Vgl. Lewis, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle (1923).

Moleküle anzulagern, fernerhin selektive Absorption), auch bei den Olefinen zu finden sind, so liegt es nahe, die graduellen Abweichungen der Olefine von den zweiwertigen Radikalen im Sinne einer Valenztautomerie

zu deuten. Demnach bestünde also die Möglichkeit, daß bei geeigneter Substitution des Äthylens und bei zweckmäßig gewählten Versuchsbedingungen eine praktisch vollständige Verschiebung des Gleichgewichts nach der Seite des Diradikals erfolgt. Unter welchen Bedingungen sich die Olefine diesen Grenzzuständen nähern können, soll im folgenden untersucht werden.

Geht man von dieser Vorstellung einer Gleichgewichtsisomerie zwischen den beiden Valenzformen aus, so ist allerdings für das Äthylen selbst und für alle Abkömmlinge mit einer Doppelbindung zu fordern, daß das Gleichgewicht praktisch vollständig nach der Seite der „Äthylenform" verschoben ist. Das Kriterium hierfür kann nicht etwa in dem Grad der Sättigung der betreffenden Olefine gesucht werden, da ein und dasselbe Olefin je nach der Natur des Addenden gesättigt oder ungesättigt sein kann. So vermag Äthylen Halogen, aber kein Alkalimetall anzulagern, während Tetraphenyl-äthylen umgekehrt z. B. Natrium, aber kein Brom addiert. Molekularer Sauerstoff vermag Triphenylmethyl unter Bildung des Peroxydes anzulagern, während die „stark ungesättigten Ketene" mit Triphenyl-methyl nicht in Reaktion treten. Es kommt also — worauf bereits W. Schlenk[1]) und E. Weitz[2]) hinweisen — auf das Agens an, das den ungesättigten Charakter des Äthylens kennzeichnet. Für den Zweck unserer Betrachtungen sind also vergleichbare Zustände anzustreben, d. h. elektrochemisch

[1]) B. **55**, 2294 (1922).
[2]) Z. El. Ch. **34**, 538ff. (1928).

gleichwertig konstituierte Verbindungen mit ein und demselben sich anlagernden Reagens zu behandeln.

Das typische Reagens auf Verbindungen des „dreiwertigen“ Kohlenstoffs, das zweiwertige Radikale angreift, nämlich der Sauerstoff, bleibt auf Äthylen, Stilben und Tetraphenyl-äthylen unter normalen Bedingungen ohne Einwirkung.

Ein entscheidendes Argument für die Äthylenform liefert die Erscheinung der cis-trans-Isomerie der Olefine, die für das Äthylen selbst jetzt auch quantenmechanisch[1]) begründet wurde. Entsprechend der Kantenbindung der van't-Hoff-Le-Belschen Tetraedermodelle bildet das Valenzfeld der Doppelbindung eine Ebene, zu der die Valenzebene der Liganden an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen senkrecht steht. Während bekanntlich in dieser starren Anordnung zwei Raumlagen, eine cis- und eine trans-Form denkbar und realisierbar sind, fehlt diese Stereoisomerie bei dem „frei drehbaren“, einfach gebundenen Äthanen, zu denen als Spezialfall die Biradikalform

$$R_2 : C — C : R_2$$

zu rechnen wäre. Die beobachteten Umlagerungen cis-trans-isomerer Äthylene unter dem aktivierenden Einfluß physikalischer bzw. chemischer Bedingungen wären dann im Sinne der oben postulierten Gleichgewichtsisomeren auf eine intermediäre Bildung des „frei drehbaren“ Biradikals zurückzuführen.

Verweilen wir gerade bei der cis-trans-Isomerie der Olefine, so fällt auf, daß die Erscheinung dieser Isomerie bei konjugierten Systemen mit steigender Zahl der Doppelbindungen mehr und mehr in den Hintergrund tritt und schließlich bei Verbindungen mit konjugiert ungesättigten Ketten hoher Gliederzahl ganz verschwindet, obwohl die mögliche Zahl der Äthylen-Isomeren mit zunehmender Zahl

[1]) Z. El. Ch. 36, 641 (1930).

der Doppelbindungen stark ansteigt. Beispiele hierfür sind die von R. Kuhn[1]) bearbeiteten Diphenyl-polyene der Zusammensetzung:

$$C_6H_5[CH=CH]_xC_6H_5.$$

Die im Rahmen dieser Arbeit naheliegende Deutung, daß mit zunehmender Zahl der konjugierten Kohlenstoff-Doppelbindung das Gleichgewicht der valenztautomeren Formen

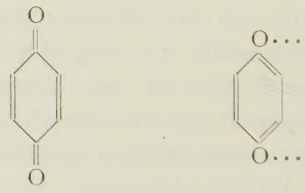
$$R\cdot CH=CH[-CH=CH]_x-CH=CH\cdot R$$

$$R\cdot CH-CH[=CH-CH]_x=CH-CH\cdot R$$

mehr und mehr nach der Biradikalform verschoben wird, findet im folgenden eine Reihe stützender Argumente.

Der Begriff der Valenztautomerie in dem oben beschriebenen Sinne ist nicht neu; bereits H. Wieland[2]) versuchte mit der Vorstellung der Gleichgewichtsisomerie das spezifische Verhalten gewisser Chinon-diimide zu erklären:

Es zeigte sich nämlich, daß diese Verbindungen imstande sind, analog den Stickstoffradikalen mit Stickstoffoxyd unter Bildung von Nitrosaminen zu reagieren. Für die Radikalnatur des p-Benzochinons



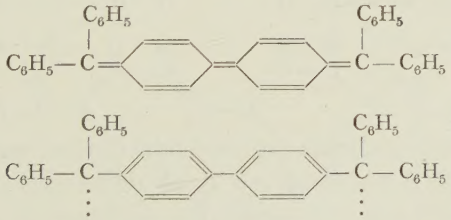
[1]) Helv. chim. Acta 11, 87 (1928).

[2]) B. **53**, 1318 (1920); **55**, 1806 (1922).

wird sein Vermögen, Triphenyl-methyl unter Bildung von Hydrochinonäther anzulagern, ins Feld geführt. Die gleiche Reaktion mit Triphenyl-methyl zeigt nach St. Goldschmidt[1]) das o-Benzo-chinon, das als solches zwei Formen zu bilden vermag:

St. Goldschmidt hat die Chinone weiterhin spektrophotometrisch untersucht und deren Absorptionsspektren mit denen der Diketone und echten Aroxyle verglichen. Er kam zu dem Schluß, daß die Chinone eine Mittelstellung einnehmen, die ihren Ausdruck in der Valenztautomerie zwischen der Diketon- und Aroxylform findet.

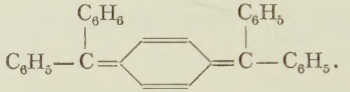
Für das neuartige Moment, das zu dieser von Wieland und Goldschmidt vertretenen Auffassung hinzutritt — Gleichgewichtsverschiebung nach der Radikalseite mit zunehmender Zahl der konjugierten Doppelbindungen —, finden sich in der Literatur bereits überzeugende Argumente. Das von Tschitschibabin[2]) dargestellte p,p'-Bis-(diphenyl-methyl)-diphenyl läßt sich in der Chinon- und Radikalform



schreiben, von denen der letzteren der Vorzug zu erteilen ist, da die tiefviolett gefärbte Lösung des Kohlenwasserstoffs mit Sauerstoff unter rascher Entfärbung in Reaktion

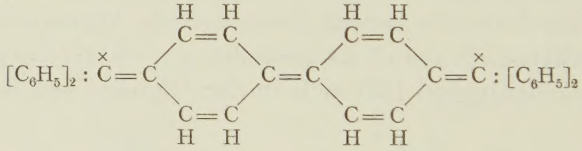
[1]) B. 61, 1858 (1928).
[2]) B. 40, 1818 (1907).

tritt. Demgegenüber dürfte dem von Thiele[1]) entdeckten Tetra-phenyl-p-xylylen, dessen Gesamtverhalten und Luftbeständigkeit (Oxydation und Jodwasserstoff) mit der Formel eines Biradikals nicht vereinbar ist, eine chinoide Konstitution zuzuschreiben sein:

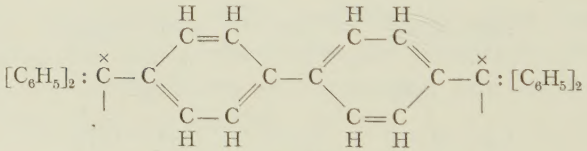


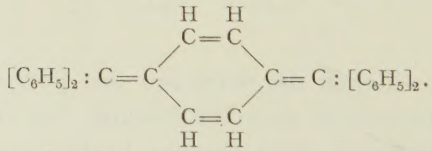
Daß das entsprechende meta-substituierte Derivat, das Tetra-phenyl-meta-xylylen[2]), die Eigenschaften eines Diradikals besitzt, ist nicht verwunderlich, da die Unmöglichkeit einer meta-chinoiden Struktur die Chinonform ausschließt[3]).

Ein Vergleich des chinoid formulierten p,p'-Bis-(diphenylmethyl)-diphenyls und des Tetra-phenyl-p-xylylens läßt erkennen, daß zwischen den reaktionsfähigen Kohlenstoffatomen (×) in dem einen Falle fünf, in dem anderen Falle drei Doppelbindungen liegen, wie folgende Schemata verdeutlichen:



bzw.





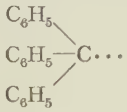
[1]) B. **37**, 1463 (1904).
[2]) B. **48**, 661 (1915).
[3]) B. **46**, 659, 2252 (1913); **47**, 125 (1914).

Es ist demnach — wie später bewiesen wird — zu erwarten, daß Systeme mit vier Doppelbindungen eine Zwischenstellung zwischen der ausgesprochenen Radikalform und der ausgeprägten Chinonform einnehmen. Zieht man noch in den Kreis der Betrachtungen das Tetra-phenyl-äthylen,

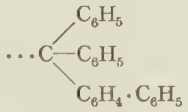
$$[C_6H_5]_2 : C = C : [C_6H_5]_2,$$

das eine Doppelbindung besitzt, und vergleicht man diese Verbindung hinsichtlich der Farbe mit den beiden anderen Tetra-phenyl-polyenen, so beobachtet man die Farbskala: farblos, orange, violett. Eine gleiche Farbvertiefung wurde von R. Kuhn[1]) an den Diphenyl-polyenen beobachtet.

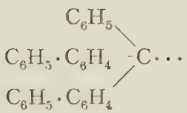
Bedeutungsvoll ist in diesem Zusammenhang die Feststellung von W. Schlenk[2]), daß sich die Farben der vier in Lösung befindlichen Triarylmethyle



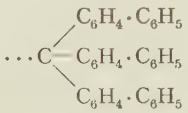
gelb



orangerot



rot



violett

in der angegebenen Reihenfolge ebenfalls vertiefen, wobei die Radikaldissoziation nach der gleichen Richtung hin zunimmt[3]). In die Sprache der Oktett-Theorie übersetzt, würde das besagen, daß mit zunehmender Auflockerung der einsamen Valenz-Elektronen am Radikal-Kohlenstoffatom —

---

[1]) Helv. chim. Acta **11**, 87 (1928).

[2]) A. **394**, 195 (1912).

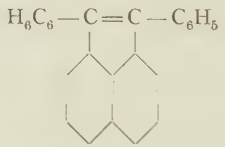
[3]) Auch hier mit steigender Zahl der Doppelbindungen, die hier in den substituierten Benzolkernen stecken.

wie aus der Verschiebung der Absorptionsbande nach dem Rot hin zu ersehen ist — gleichzeitig die Neigung zur Bildung von Elektronenpaaren abnimmt[1])

Überträgt man diese Vorstellungen auf die Elektronenpaare der Äthylen-Systeme,

so fügen sich die Äußerungen der zunehmenden Elektronenbeweglichkeit (parallelgehende Farbvertiefung und Radikalisierung) recht gut in den Rahmen der Valenztautomerie.

Hierbei ist zu betonen, daß ein Zusammenhang zwischen Farbvertiefung und Radikaldissoziation nur bei vergleichbaren, strukturähnlichen Verbindungen zu suchen ist; denn es gibt tiefgefärbte Kohlenwasserstoffe, wie das später zu beschreibende Diphenyl-acenaphtylen,



die in ihrem ungesättigten Charakter keine Ähnlichkeit mit dem Triaryl-methyl erkennen lassen. Bei dem von R. Kuhn[2]) dargestellten Diphenyl-polyen vertieft sich die Farbe mit zunehmender Zahl der Doppelbindungen, ohne daß die Schwelle der den Radikalen eigentümlichen Sauerstoffempfindlichkeit überschritten wird. Besonderes Interesse

[1]) Vgl. Dissertation M. Leo, S. 12, Marburg 1928.

[2]) Helv. chim. Acta 11, 87 (1928).

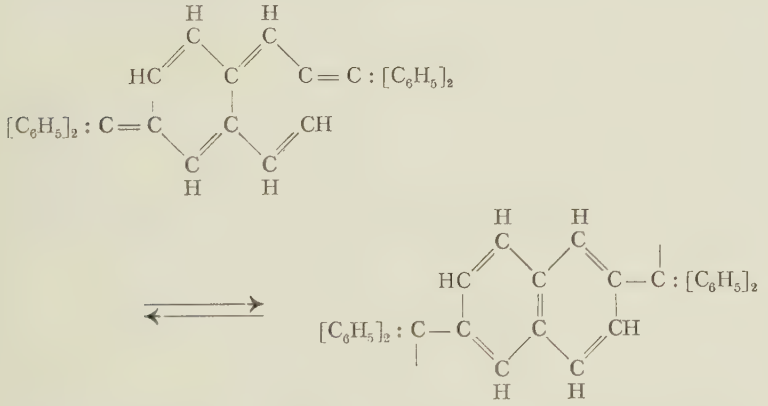
verdienen in diesem Zusammenhang die entsprechenden Tetra-phenyl-polyene,

$$[C_6H_5]_2 : C{=}CH[{-}CH{=}CH]_x{-}CH{=}C : [C_6H_5]_2$$

$$[C_6H_5]_2 : C{-}CH[{=}CH{-}CH]_x{=}CH{-}C{\cdot}[C_6H_5]_2,$$

da in dieser Reihe der Übergang zu den ausgesprochenen Biradikalen mit Bestimmtheit (etwa beim Tetraen) zu erwarten ist.

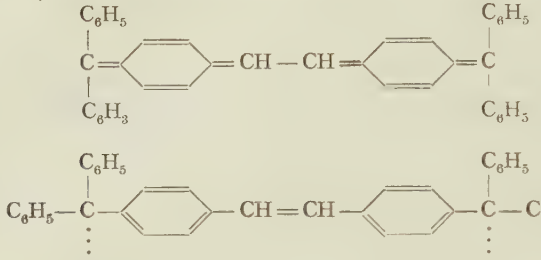
Da die Darstellung dieser Verbindungen auf große Schwierigkeiten stoßen dürfte, so suchte man diese Übergangsformen, die an der Grenze der „landläufig ungesättigten" einerseits und der radikalen Kohlenwasserstoffe andererseits stehen, in geeignet konstituierten Naphtalinderivaten. So müßte z. B. das 2,6-Bis-(diphenyl-methyl)-naphtalin



eine Verbindung mit den gewünschten Eigenschaften sein, da diese mit ihren vier Doppelbindungen zwischen den reaktionsfähigen Kohlenstoffatomen eine Zwischenstellung zwischen dem oben beschriebenen Tetraphenyl-p-xylylen und p,p'-Bis-(diphenyl-methyl)-diphenyl einnimmt.

Außer der Darstellung des 2,6-Bis-(diphenyl-methyl)-naphtalins versuchte man einige isomere Naphtalinderivate

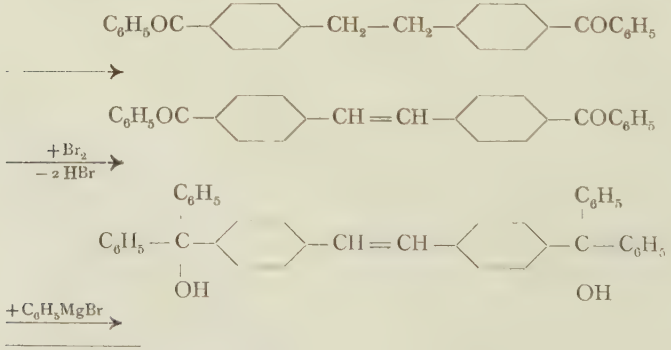
mit den beiden Diphenyl-methyl-Resten in 1,5-, 1,6-, 1,8- und 2,7-Stellung zu gewinnen und deren Eigenschaften im Zusammenhang mit ihrer Struktur zu studieren. Außerdem interessierte das Verhalten des p,p'-Bis-(diphenyl-methyl)-stilbens,



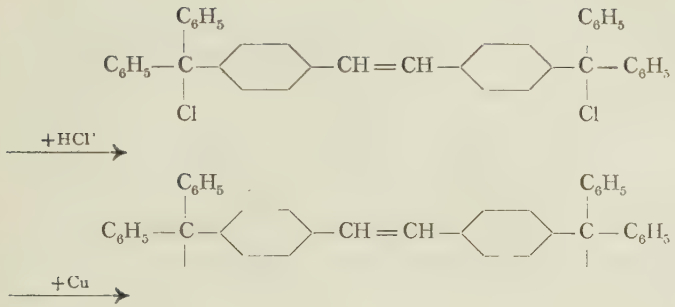
das in seinem Verhalten ganz dem des Diradikals p,p'-Bis-(diphenyl-methyl)-diphenyl entsprechen mußte.

Bevor wir nun an die Besprechung der Abkömmlinge der Naphtalinreihe gehen, wollen wir die Darstellung und Eigenschaften des p,p'-Bis-(diphenyl-methyl)-stilbens beschreiben.

Das von G. Wittig und M. Leo[1]) dargestellte p,p'-Dibenzoyl-α,β-diphenyl-äthan, für welches im experimentellen Teil eine verbesserte Darstellungsweise angegeben ist, geht leicht durch Bromierung unter Abspaltung von Bromwasserstoff in das p,p'-Dibenzoyl-stilben über:



[1]) B. 61, 854 (1928).



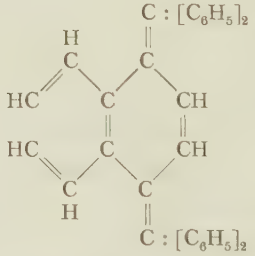
Nach der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf p, p′-Dibenzoyl-stilben gewann man das p, p′-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-stilben in kristallisierter Form. Ein besonderes Verhalten zeigt die Lösung des Carbinols in heißem Eisessig, wobei man eine grüne Farbe beobachtet, die beim Erkalten jedoch wieder verschwindet. Durch Behandlung seiner benzolischen Lösung mit trockenem Salzsäuregas geht das Carbinol in das entsprechende p, p′-Bis-(diphenyl-chlor-methyl)-stilben über, das dem Solvens eine grüne Farbe erteilt (Halochromie). Es zeigte sich, daß das Chlorid gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich ist. Die Eliminierung des Halogens erfolgte mit Naturkupfer C, wobei man den ungesättigten Kohlenwasserstoff erhielt.

Letztere Verbindung kristallisiert in prachtvoll blaugrünen Nädelchen, die eine Lösung von Chloroform oder Benzol intensiv blau färben. Die Löslichkeit des Radikals ist in Chloroform bedeutend größer als im Benzol, so daß man zweckmäßig bei der Enthalogenierung Chloroform als Lösungsmittel wählt. Beim Schütteln mit Luft trat unter Sauerstoffaufnahme sofortige Entfärbung ein, ohne daß die Farbe wiederkehrte, ein Umstand, der beweist, daß die Verbindung in der monomeren Form vorliegt. Das Verhalten der Lösung, die einen Absorptionsstreifen im roten Teil des Spektrums zeigt, entspricht also ganz dem Verhalten von Radikalen, wie dem Tribiphenylmethyl oder p, p′-Bis-(diphenyl-methyl)-diphenyl.

Statt dieses Radikal in der üblichen Weise zu analysieren, wurde zur Charakterisierung der Verbindung ein neuer Weg eingeschlagen, der die wegen der großen Sauerstoffempfindlichkeit apparativen Schwierigkeiten vermeidet und die speziell der Analyse hochmolekularer Radikale anhaftende Unsicherheit ausschließt. Statt das fragliche Radikal auf umständliche Weise zur Analyse zu isolieren, führt man das Biradikal in Lösung in das Ausgangsprodukt — das Dichlorid — zurück, dessen Identifizierung durch den Schmelzpunkt und die Mischprobe jede mögliche Strukturänderung bei der Radikalbildung ausschließt. Da aber die Einwirkung von Chlor zu energisch erfolgt, so griff man zu dem Phenyl-jodidchlorid, das zudem den Vorzug der bequemen Dosierbarkeit besitzt, und erhielt tatsächlich im vorliegenden Falle das gewünschte p,p'-Bis-(diphenyl-chlormethyl)-stilben. Auf eine Molekulargewichtsbestimmung des gelösten Radikals mußte verzichtet werden, da die Verbindung, wenn sie einmal getrocknet ist, von den in Frage kommenden Lösungsmitteln zu schwer gelöst wird.

Erwartungsgemäß zeigt also der beschriebene Kohlenwasserstoff, dessen reaktionsfähige Kohlenstoffatome durch sechs in Konjugation stehende Doppelbindungen verbrückt sind, ganz die Eigenschaften eines Biradikals.

Von den Bis-(diphenyl-methyl)-naphtalinen ist das 1,4-Isomere



bereits bekannt. Es entsteht nach Staudinger[1]) bei der Anlagerung von Diphenylketen an 1,4-Naphtochinon

[1]) B. 41, 1361 (1908).

unter Abspaltung von Kohlendioxyd. Diese gelbgefärbte Verbindung, die in ihren Strukturverhältnissen dem Tetraphenyl-p-xylylen entspricht, verhält sich ganz wie ein Chinon, ist luftbeständig und daher, wie oben angegeben, zu formulieren.

Zur Darstellung der isomeren Bis-(diphenyl-methyl)-naphtaline, in denen sich die zwei Diphenyl-methyl-Reste auf beide Benzolkerne des Naphtalins verteilen, schlug man einen anderen Weg ein. Die in der Technik[1]) erhältlichen naphtalin-disulfosauren Natriumsalze unterwirft man einer trockenen Destillation mit Kaliumcyanid, wobei die entsprechenden Dinitrile — wenn auch in schlechter Ausbeute — entstehen. Diese setzt man nach dem Reaktionsschema:

$$CN \cdot C_{10}H_6CN \xrightarrow{C_6H_5MgBr} C_6H_5COC_{10}H_6 \cdot COC_6H_5$$

mit Phenylmagnesiumbromid um und erhielt nach dem Zersetzen der primär entstehenden Ketimide mit verdünnter Schwefelsäure die zugehörigen Diketone in guter Ausbeute. Die Darstellung der ditertiären Alkohole aus den Dibenzoyl-naphtalinen mit Phenylmagnesiumbromid mißglückte trotz vieler abgeänderter Versuche bei den 2,7- und 1,6-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-naphtalinen. Auch die Verwendung von Lithiumphenyl an Stelle des Phenyl-magnesiumbromids führte zu keinem positiven Ergebnis.

Dagegen gelang die Darstellung des 2,6-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-naphtalins. Das 2,6-Dibenzoyl-naphtalin geht nach der Grignardschen Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid in den ditertiären Alkohol über, der bei Behandlung mit Salzsäuregas ein schön kristallisiertes Dichlorid bildet:

---

[1]) Ich möchte an dieser Stelle nicht versäumen, der I. G. Farbenindustrie für die freundliche Überlassung von Chemikalien zu danken.

$$C_6H_5CO\cdot C_{10}H_6\cdot COC_6H_5$$

$$\xrightarrow{+C_6H_5MgBr} [C_6H_5]_2 : C\cdot C_{10}H_6\cdot C : [C_6H_5]_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OH \qquad OH$$

$$\xrightarrow{+HCl} [C_6H_5]_2 : C\cdot C_{10}H_6\cdot C : [C_6H_5]_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad Cl \qquad Cl$$

$$\xrightarrow{+Cu} [C_6H_5]_2 : C{=}C_{10}H_6{=}C : [C_6H_5]_2$$

bzw.

$$[C_6H_5]_2 : C\cdot C_{10}H_6\cdot C : [C_6H_5]_2 .$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad |$$

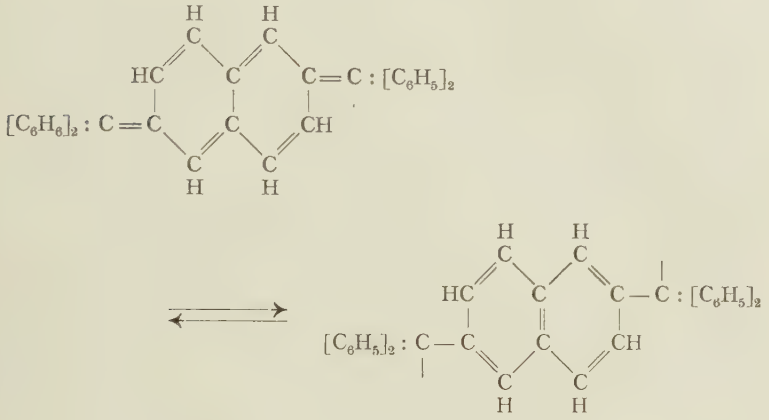
Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Dichlorid eine tiefrote Farbe; in geschmolzenem Phenol löst es sich mit blauer Farbe.

Es zeigt sich, daß das Dichlorid gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich ist, so bildet sich beim Schütteln mit feuchtem Xylol das ursprüngliche Glykol zurück.

Als man das Halogen mit Naturkupfer C eliminierte, entstand eine blutrote Lösung, die im Spektroskop ein verwaschenes Absorptionsband im Bereich um 500 mμ erkennen läßt. Aus der unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in der bekannten Schlenkapparatur abfiltrierten Lösung erhielt man nach Zugabe von Petroläther schwarze, an Kaliumpermanganat erinnernde Kristalle, die mit roter Farbe wieder in Lösung gehen. Die Umsetzung mit Phenyljodidchlorid und nachfolgende Verseifung des primär entstandenen Dichlorids zum entsprechenden Glykol läßt erkennen, daß keine Strukturveränderungen bei der Darstellung des Kohlenwasserstoffs stattgefunden haben.

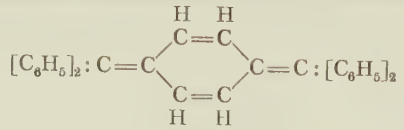
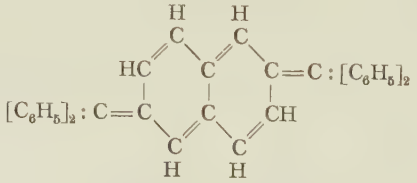
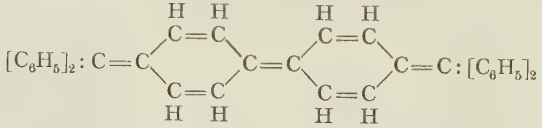
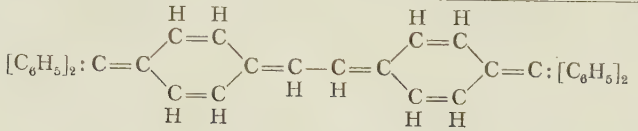
Wichtig ist nun das Verhalten der tief gefärbten Lösung gegen Sauerstoff. Erst nach vielstündigem Einleiten entfärbt sich die Lösung unter Sauerstoffaufnahme. Das entstehende Oxydationsprodukt ist nicht in kristalliner Form zu erhalten. Offenbar steht der ungesättigte Kohlenwasserstoff an der Grenze zwischen den Chinonderivaten und

Biradikalen und bildet, seiner Farbe und seinem Verhalten gegen Sauerstoff nach zu urteilen, das fehlende Übergangsglied zwischen dem chinoiden Tetraphenyl-p-xylylen und dem Biradikal p,p'-Bis-(diphenyl-methyl)-diphenyl. Wie ein Blick auf die Struktur des chinoid formulierten 2,6-Bis-(diphenyl-methyl)-naphtalins lehrt,



verbindet eine Kette von vier in Konjugation stehenden Doppelbindungen die reagierenden Kohlenstoffatome. Erinnert man sich der Struktur der oben genannten Kohlenwasserstoffe mit einer, drei, fünf und sechs Doppelbindungen, so kommt man zu dem wichtigen Schluß, daß es in Abhängigkeit von der Länge des konjugierten Systems zwischen landläufig ungesättigten und biradikalen Verbindungen Übergangsstufen gibt, die in dem Gleichgewichtssystem valenztautomerer Formen ihren Ausdruck finden. Die umstehende Tabelle gibt einen Überblick über die bisher besprochenen Verbindungen.

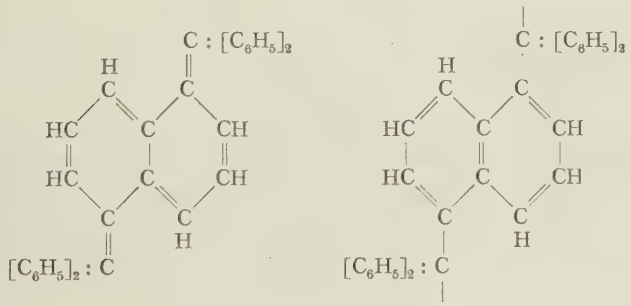
Die Einfügung zweier Diphenyl-methylen-Gruppen in die 1,5-Stellung des Naphtalinkernes ließ sich ebenfalls in glatter Weise durchführen. Entsprechend der Synthese des 2,6-Bis-(diphenyl-methyl)-naphtalins führte die

Kohlenwasserstoff	Zahl der verbrückenden Doppelbindungen	Farbe	Verhalten gegen Sauerstoff
$[C_6H_5]_2 : C=C : [C_5H_5]_2$	1	farblos	beständig
	3	gelb-orange	beständig
	4	rot	langsame Umsetzung
	5	violett	schnelle Umsetzung
	6	tiefblau	sofortige Umsetzung

Darstellung des 1,5-Isomeren über die Etappen: 1,5-Dicyan-naphtalin, 1,5-Dibenzoyl-naphtalin zunächst zum kristallisierenden 1,5-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-naphtalin. Dieses Glykol lieferte bei der Behandlung mit trockenem Salzsäuregas das zugehörige Dichlorid, aus dem durch Halogen-Entziehung mit Naturkupfer C der gewünschte Kohlenwasserstoff entsteht. Die ziegelrote Lösung zeigt ein Absorptionsband bei 470 mμ.

Da die Lösung neben dem ungesättigten Kohlenwasserstoff eine beträchtliche Menge des 1,5-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-naphtalins enthielt, das wahrscheinlich durch Hydrolyse des sehr feuchtigkeitsempfindlichen Dichlorids entstanden war, so mußte man von der Isolierung des farbigen Naphtalinderivats Abstand nehmen.

Immerhin ließ sich auch an dieser Lösung die auffallend langsame Entfärbung beim Durchleiten von Sauerstoff beobachten, wobei eine grünliche Fluoreszenz verblieb, die auch schon die ursprüngliche Radikallösung auszeichnete. Das 1,5-Bis-(diphenyl-methyl)-naphtalin



erinnert in Farbe und Verhalten an das 2,6-Isomere, mit dem es die Kette von vier in Konjugation stehenden Doppelbindungen zwischen den reaktionsfähigen Kohlenstoffatomen gemeinsam hat, wie der chinoid formulierte Kohlenwasserstoff zeigt.

Das hier besprochene Verhalten der ungesättigten Kohlenwasserstoffe wurde nach dem Vorgang von H. Wieland und St. Goldschmidt auf eine Valenztautomerie im Sinne des Gleichgewichtsschemas

$$R_2 : C = C : R_2 \quad \rightleftharpoons \quad R_2 \cdot C - C \cdot R_2$$

zurückgeführt.

Mit zunehmender Verlängerung des konjugierten Systems ist eine fortschreitende Beweglichkeit der Valenzelektronen festzustellen, die schießlich zu Olefinen vom Radikalcharakter führt. Alle die Bedingungen und Erscheinungen, die bei der Spaltung einer Äthanbindung vorherrschen, finden sich bei der Sprengung der einen Valenz einer Doppelbindung wieder. Es wäre daher reizvoll, die Problematik, wie z. B. K. Ziegler[1]) sie für die Radikaldissoziation experimentell verfolgt, mit dem Vorgang der Addition an Äthylenbindungen zu verknüpfen. Doch hier ist nicht der Ort, darauf näher einzugehen.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß mit den angestellten Überlegungen keineswegs bewiesen ist, daß die beschriebenen Grenzradikale auf ein Gleichgewicht zweier Molekülarten im Sinne der Valenztautomerie Wielands und Goldschmidts zurückgeführt werden müssen. Die andere Möglichkeit, daß das Verhalten der Äthylene in den spezifisch wechselnden Valenzverhältnissen (Elektronenbeweglichkeit) *ein und desselben* Moleküls begründet liegt [wie sie Thiele und Werner[2]) in den Partialvalenzen andeuteten], ist nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen. Eine Entscheidung hierüber liefert vielleicht die Ausdeutung spektrophotometrischer Untersuchungen (Zahl und Lage der Absorptionsmaxima), die an den hier besprochenen Tetraphenylpolyenen und anderen vergleichbaren Systemen anzustellen wären.

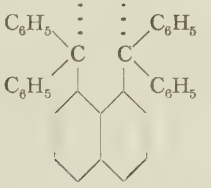
---

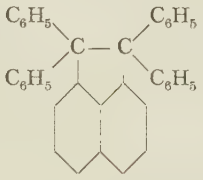
[1]) Ztschr. angew. Chem. **43**, 915 (1930).

[2]) Vgl. auch Weitz, Z. El. Ch. **34**, 538 (1928).

Anhang.

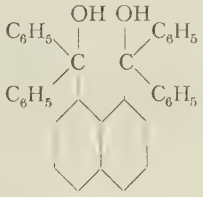
Eine Sonderstellung unter den Bis-(diphenyl-methyl)-naphtalinderivaten nimmt die isomere 1,8-Verbindung ein. Da eine chinoide Formulierung des Kohlenwasserstoffs nicht möglich ist, so bleibt nur die eines Diradikals übrig. Doch speziell bei dieser Verbindung ist mit der Möglichkeit einer intramolekularen Absättigung der Radikalvalenzen unter Bildung eines Fünferringes zu rechnen, da ja bei der Ringschlußbildung keine nennenswerte Spannung entgegensteht:





Formal sollte man annehmen, daß ein Gleichgewicht zwischen der Radikalform und der gesättigten Verbindung bestünde, da diese Verbindung dem Typus des Diphenyl-α-naphtyl-methyls entspricht, das ja — wie die Molekulargewichtsbestimmungen von W. Schlenk[1]) zeigen — in Lösung zu ungefähr 59 Gewichtsprozenten in der monomeren Form vorliegt.

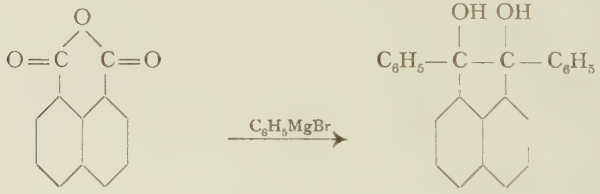
Zur Darstellung der betreffenden Verbindung ging man von dem in der Literatur bekannten 1,8-Naphtalsäure-dimethyl-ester aus, der nach Umsetzung mit Phenyl-magnesiumbromid zunächst das Carbinol liefern sollte:



[1]) A **394**, 193 (1912).

Man erhielt jedoch ein gelbes Öl, welches nicht zur Kristallisation zu bringen war.

Daraufhin verwendete man an Stelle des 1,8-Naphtalsäure-dimethyl-esters Naphtalsäure-anhydrid, das bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid eine kristallisierte Verbindung vom F.P. 155° lieferte. Überraschenderweise erwies sich diese als identisch mit dem bereits bekannten 9,10-Diphenyl-acenaphten-glykol[1]), das aus Acenaphten-chinon und Phenylmagnesiumbromid gewonnen wurde. Um die Möglichkeit auszuschalten, daß dem Naphtalsäure-anhydrid Acenaphten-chinon, aus dem jenes technisch gewonnen wird, beigemengt war, wurde das Naphtalsäure-anhydrid einer sorgfältigen Reinigung unterworfen, die im experimentellen Teil beschrieben wird. Aber auch das gereinigte Anhydrid lieferte das Glykol vom F.P. 155°, womit zunächst sicher gestellt ist, daß die Glykolbildung nach dem abnormen Reaktionsschema



verläuft. Der normalen Addition zweier Moleküle Phenylmagnesiumbromid folgt (?) die Eliminierung des Brückensauerstoffs, die so zu verstehen ist, daß ein weiteres Molekül Phenylmagnesiumbromid dabei zu dem Phenolat $C_6H_5O \cdot MgBr$ aufoxydiert wird. Daß metallorganische Verbindungen auch vom Typus R·Mg Hal. sauerstoffempfindlich sind und in Oxydationsprodukte der Zusammensetzung R·O·Mg Hal. übergehen, ist bekannt und von Meisenheimer[2]) eingehend untersucht worden.

---

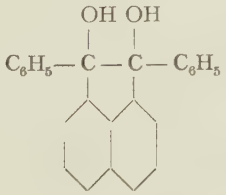
[1]) A. **369**, 201 (1909).
[2]) B. **61**, 2029—2043 (1928).

Allerdings besteht auch die weitere Möglichkeit, daß die reduzierende Wirkung der Grignard-Lösung auf das Reaktionsschema

$$[C_6H_5]_2Mg + O = C_6H_5 \cdot C_6H_5 + MgO$$

zurückzuführen ist, zumal nach den neueren Untersuchungen von W. Schlenk und W. Schlenk jun.[1]) in der Lösung von Phenylmagnesiumbromid als weitere Reaktionskomponente Diphenylmagnesium nachgewiesen wurde.

Da also die Möglichkeit, zum 1,8-Bis-(diphenyl-oxymethyl)-naphtalin zu gelangen, nicht gegeben ist, versuchte man aus dem bereits bekannten 1,8-Dibenzoylnaphtalin[2]) und Phenylmagnesiumbromid das gewünschte Glykol darzustellen. Die Grignardsche Reaktion führte zu einer wohldefinierten Verbindung vom F.P. 173°, die der Analyse zufolge die gleiche Zusammensetzung wie das oben beschriebene Glykol zeigt. Da die Zerewitinoffprobe[3]) auf Hydroxylgruppen positiv ausfiel, so muß auch jetzt 9,10-Diphenyl-acenaphten-glykol



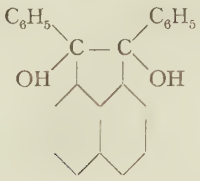
entstanden sein, dessen Strukturformel durch die folgenden Reaktionen sichergestellt wird.

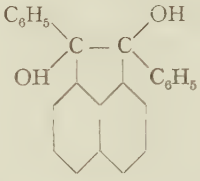
Die naheliegende Annahme, daß in den beiden Glykolen vom F.P. 155° und 175° stereoisomere Verbindungen vor-

---

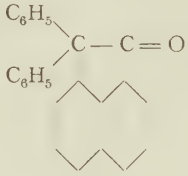
[1]) B. **26**, 920 (1929).
[2]) A. **369**, 201 (1909).
[3]) B. **40**, 2023 (1907).

liegen, deren Verschiedenheit durch die cis- und trans-Stellung der Phenyl- bzw. Hydroxylgruppen gegeben ist,





läßt sich leicht beweisen. Liegt eine Raumisomerie vor, dann müssen die bei der Pinakolinumlagerung entstehenden Ketone identisch sein. In der Tat führte die Behandlung von 9, 10-Diphenyl-acenaphten-glykol mit Eisessig und konzentrierter Salzsäure zu dem in der Literatur[1]) bekannten 9-Diphenyl-acenaphtenon,

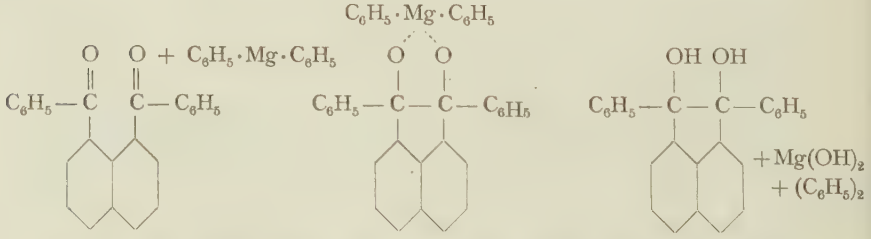


dessen Ketonnatur bewiesen ist[2]).

---

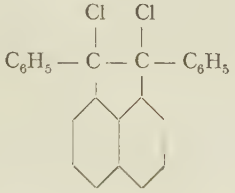
[1]) A. **369**, 202 (1909).

[2]) Die bemerkenswerte Bildung des Glykols 173° aus 1, 8-Dibenzoyl-naphtalin dürfte vielleicht folgendem Reaktionsverlauf entspringen:

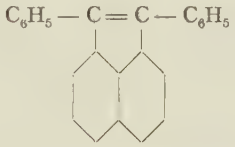


Versuche zur Klärung dieses und des oben diskutierten Reaktionsverlaufes (etwa mit dem eindeutig reagierenden Lithiumphenyl) stehen noch aus.

Wählt man bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf die beiden Acenaphtenglykole statt Eisessig Chloroform als Solvens, dann bleibt die Pinakolinumlagerung aus und man erhält aus beiden Verbindungen ein und dasselbe Dichlorid:



Dieses liefert bei der Behandlung mit Naturkupfer C das luftbeständige und in roten Nadeln kristallisierende Diphenylacenaphtylen[1]),



das sich mit konzentrierter Schwefelsäure tief blau färbt.

Die Frage, welches der beiden Acenaphtenglykole bei der Verseifung aus dem Dichlorid zurückgebildet wird, entzog sich der Beantwortung, da ein Gemisch des Diphenylacenaphtylens mit dem möglichen Glykol entstand und eine Aufarbeitung aus Substanzmangel unterbleiben mußte.

---

[1]) Vgl. Beschke, A. **369**, 185 (1909).

Spezieller Teil.

1. Stilbenreihe.

p, p'-Dibenzoyl-α, β-diphenyl-äthan.

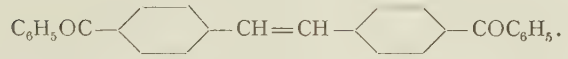
Das p, p'-Dibenzoyl-α, β-diphenyl-äthan, das nach G. Wittig und M. Leo[1]) durch Verbacken von α, β-Diphenyl-äthan und Benzoylchlorid mit Aluminiumchlorid gewonnen wurde, stellt man besser auf folgendem Wege dar:

20 g α, β-Diphenyl-äthan werden in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und die Lösung mit 50 ccm Benzoylchlorid versetzt. Hierauf trägt man unter guter Kühlung portionsweise 40 g Aluminiumchlorid ein. Es findet eine lebhafte Salzsäurebildung statt: die Lösung färbt sich tiefrot und geht nach einiger Zeit in braun über. Nachdem die Gasbildung nachgelassen hat, läßt man das Lösungsmittel verdunsten. Der Rückstand wird mit Eis und verdünnter Salzsäure versetzt. Man erhält hierbei ein körniges Produkt von gelber Farbe, welches zur Zersetzung des überschüssigen Benzoylchlorids mehrmals mit verdünnter Natronlauge ausgekocht wird. Das auf dem Wasserbad getrocknete Rohketon verreibt man zur weiteren Reinigung mit Äther und kristallisiert den farblosen Rückstand aus verdünntem Eisessig um, wobei man das Keton in farblosen Blättchen vom F. P. 174,5—176° erhält. Das Keton ist leicht löslich

[1]) B. 61, 854 (1928).

in Chloroform, kaum löslich in Äther und gibt mit dem von G. Wittig und M. Leo dargestellten Präparat keine Depression. Ausbeute 33 g.

p, p'-Dibenzoyl-stilben.

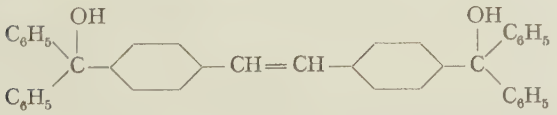


Eine Lösung von 5 g p,p'-Dibenzoyl-α,β-diphenyl-äthan in wenig Nitrobenzol versetzt man mit 1 ccm Brom und erhitzt sie zum Sieden, wobei eine reichliche Bromwasserstoffentwicklung stattfindet. Nach etwa 15 Minuten ist die Reaktion beendet. Man läßt erkalten, saugt den kristallinen Niederschlag ab und kristallisiert aus Xylol um. Das Keton, das halogenfrei ist, bildet silberglänzende Blättchen vom F.P. 234—235°. Es ist löslich in Dioxan und Eisessig, schwer löslich in Nitrobenzol. Mit Tetranitromethan in absolutem Alkohol Gelbfärbung, mit konzentrierter Schwefelsäure gelbe Färbung.

0,1256 g Substanz: 0,3982 g CO_2; 0,0599 g H_2O.

$C_{28}H_{20}O_2$. Ber.: C = 86,6 % H = 5,2 %.
Gef.: C = 86,5 % H = 5,3 %.

p, p'-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-stilben.



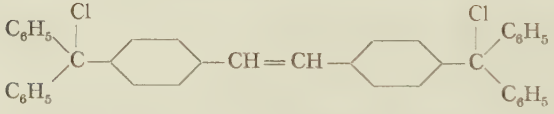
10 g p,p'-Dibenzoyl-stilben werden in feingepulverter Form portionsweise in eine Grignard-Lösung, bereitet aus 7 g Brombenzol, 70 ccm absolutem Äther und 2,5 g

Magnesium, eingetragen. Es tritt hierbei eine lebhafte Reaktion ein, wobei sich die Lösung grün färbt. Nach vierstündigem Sieden auf dem Wasserbad zersetzt man vorsichtig mit eisgekühlter Ammoniumchlorid-Lösung. Nach dem Verdunsten der ätherischen Schicht hinterbleibt ein fester Rückstand, der, mit Petroläthe rverrieben, abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert wird. Weißes Kristallpulver vom F.P. 208—212°. In einer ätherischen Lösung von Methylmagnesiumjodid (Zerewitinoff-Probe) findet Methanbildung statt. Beim Kochen mit Eisessig beobachtet man das Auftreten einer grünen Farbe, die jedoch beim Erkalten wieder verschwindet.

0,1334 g Substanz: 0,430 g CO_2; 0,0686 g H_2O.

$C_{40}H_{32}O_2$. Ber.: C = 88,2 % H = 5,9 %.
Gef.: C = 87,9 % H = 5,9 %.

p, p'-Bis-(diphenyl-chlor-methyl)-stilben.



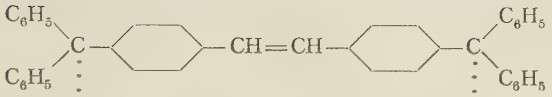
Eine Lösung von 6 g p, p'-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-stilben in wenig trockenem Benzol wird zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe einiger Tropfen Acetylchlorid leitet man in die siedende Lösung trockenes Chlorwasserstoffgas ein und läßt erkalten. Das Chlorid scheidet sich in Form farbloser Kristalle aus. Man saugt ab, wäscht mit absolutem Äther nach und trocknet sie im Vakuum bei 100° C. Das Chlorid vom F.P. 213—216° schmilzt unter Dunkelfärbung, ist merklich löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Benzin. Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe (Halochromie). Kocht man das Chlorid mehrere

Stunden mit verdünnter Natronlauge, so tritt Verseifung zum zugehörigen Carbinol ein.

0,1030 g Substanz: 0,0494 g AgCl.

$C_{40}H_{30}Cl_2$. Ber.: AgCl = 12,2 %.
Gef.: AgCl = 11,9 %.

p, p'-Bis-(diphenyl-methyl)-stilben.



1 g Chlorid wird in trockenem Chloroform suspendiert und im Stickstoffstrom mit 0,5 g Naturkupfer C versetzt. Nach kurzer Einwirkung tritt eine blau-violette Farbe auf. Nach dreitägigem Schütteln ist die Enthalogenierung beendet. An den Wandungen der Schlenkröhre haben sich kleine Kristalle abgesetzt. Nachdem die zum Sieden erhitzte Lösung in der üblichen Weise in der Schlenkapparatur abfiltriert und der größte Teil des Lösungsmittels unter Stickstoff abdestilliert ist, bringt man die Radikallösung zur Kristallisation. Es scheidet sich der Kohlenwasserstoff in prachtvoll blau-grün glänzenden Nädelchen ab. Der Kohlenwasserstoff ist schwer löslich in Benzol, leichter löslich in Chloroform. Die Radikallösung ist in dicken Schichten blau, in dünnen Schichten durchscheinend rot. Die violette Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen im gelb-orangen Teil des Spektrums (bei etwa 630 mμ).

Die Radikallösung von 0,5 g Chlorid wird mit der berechneten Menge Phenyljodidchlorid umgesetzt. Hierbei tritt Entfärbung ein. Die gelbliche Lösung wird zum Verdunsten gebracht, wobei sich das primär entstandene Dichlorid zum Glykol verseift. Bei zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol schmolz es bei 208—213° und gab

mit dem oben dargestellten p,p'-Bis-(diphenyl-oxymethyl)-stilben vom F. P. 208—212° keine Depression.

Leidet man in die Radikallösung trockenen Sauerstoff ein, so tritt augenblicklich Entfärbung ein. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erhält man ein gelbes, körniges Produkt, das unlöslich in den verschiedensten Lösungsmitteln ist und sich nicht zur Kristallisation bringen läßt. Es schmilzt unter Zersetzung unscharf bei 150—155° und gibt mit konzentrierter Schwefelsäure Grünfärbung. Das festkristallisierte Radikal entfärbt sich ebenfalls in kurzer Zeit (etwa 20 Minuten) an der Luft, wobei eine gelbliche feste Masse verbleibt.

2. Die Naphtalinreihe.

Das 2,6-Dicyan-naphtalin, das 1,6-Dicyan-naphtalin, das 1,5-Dicyan-naphtalin und das 2,7-Dicyan-nahphtalin werden nach der Vorschrift von Ebert und Merz[1]) durch Verbacken der Natriumsalze der betreffenden Naphtalindisulfosäuren mit Kaliumcyanid gewonnen. Es erweist sich als zweckmäßig, die Destillation nicht in einer Retorte, sondern in einer Porzellanschale von 10 cm Durchmesser mit aufgesetztem Trichter vorzunehmen. Die betreffenden Dinitrile sublimieren und setzen sich an den Trichterwandungen fest. Die Reinigung geschieht durch Kristallisation aus Xylol oder Toluol.

2,6-Dibenzoyl-naphtalin.

In eine aus 26 ccm Brombenzol und 6 g Magnesium bereitete ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid

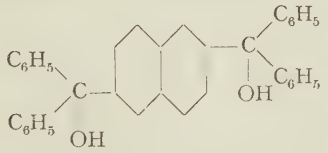
[1]) B. 9, 604 (1876).

trägt man 10 g 2,6-Dicyan-naphtalin in kleinen Anteilen ein. Sodann hält man das Reaktionsgemisch 4 Stunden lang auf dem Wasserbad im Sieden. Nach kurzem Stehen versetzt man vorsichtig mit eisgekühlter, verdünnter Schwefelsäure und erhält hierbei das 2,6-Dibenzoyl-naphtalin. Man saugt ab, wäscht mehrmals mit Wasser nach und trocknet das Keton auf dem Wasserbad. Durch Umkristallisieren aus Äthylalkohol erhält man ein weißes, kristallines Pulver vom F. P. 184—186°. Die Substanz färbt konzentrierte Schwefelsäure gelb. Ausbeute 8 g.

0,1016 g Substanz: 0,3186 g CO_2; 0,0457 g H_2O.

$C_{24}H_{16}O_2$. Ber.: C = 85,7 % H = 4,8 %.
Gef.: C = 85,5 % H = 5,0 %.

2,6-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-naphtalin.



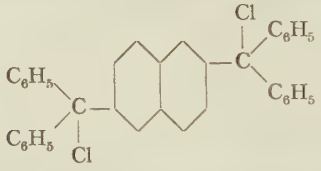
8 g 2,6-Dibenzoyl-naphtalin werden in absolutem Benzol suspendiert und zu einer Grignard-Lösung von 20 g Brombenzol und 3 g Magnesium in 100 ccm absolutem Äther gegeben, wobei unter Rotfärbung der Lösung lebhafte Reaktion eintritt. Nach vierstündigem Sieden unter Rückfluß auf dem Wasserbad zersetzt man die Reaktionsmasse vorsichtig mit eiskalter Ammoniumchlorid-Lösung. Nach dem Verdunsten der ätherisch-benzolischen Lösung hinterbleibt ein fester Rückstand, der zunächst mit einer Mischung von Benzol und Petroläther verrieben und nach dem Umkristallisieren aus Dioxan in farblosen, kleinen Nädelchen vom F. P. 279—281° erhalten wird. Sie schmelzen nach vorausgehendem Sintern unter Zersetzung, wobei man lebhafte Gasentwicklung beobachtet. Das Glykol färbt konzentrierte Schwefelsäure tiefrot. Ausbeute 5 g.

Löst man das Glykol in Dioxan und fügt tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure hinzu, so erhält man eine rotbraune Farbe, die auch bei weiterem Zusatz von Dioxan bestehen bleibt.

0,1476 g Substanz: 0,4736 g CO_2; 0,0774 g H_2O.

$C_{36}H_{28}O_2$. Ber.: C = 87,8 % H = 5,7 %.
Gef.: C = 87,5 % H = 5,9 %.

2,6-Bis-(diphenyl-chlor-methyl)-naphtalin.

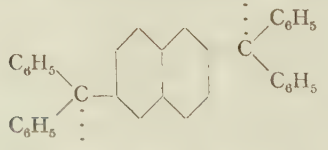


In eine Lösung von 4 g reinem Carbinol in getrocknetem Dioxan, dem man einige Tropfen Acetylchlorid zugesetzt hat, leitet man trockenes Salzsäuregas ein. Das Chlorid scheidet sich nach kurzer Zeit in kleinen Nädelchen ab, die nach vorausgehendem Sintern bei 250—253° schmelzen. In geschmolzenem Phenol löst sich die Verbindung mit tiefblauer Farbe. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt sie tiefrote Färbung.

0,1187 g Substanz: 0,0658 g AgCl.

$C_{36}H_{26}Cl_2$. Ber.: Cl = 13,4 %.
Gef.: Cl = 13,7 %.

2,6-Bis-(diphenyl-methyl)-naphtalin.



0,5 g Chlorid in 30 ccm Xylol werden mit 0,5 g Naturkupfer C unter Stickstoff eingeschmolzen und mehrere Tage

bei Zimmertemperatur geschüttelt, wobei sich die Lösung intensiv rot färbt. Aus der unter Luftabschluß abfiltrierten Lösung scheidet sich der Kohlenwasserstoff beim Kühlen mit einer Eiskältemischung in schönen Nadeln mit starkem Glanz ab, die einige Zeit (mehrere Stunden) an der Luft beständig sind und wieder mit roter Farbe in Lösung gehen (Absorptionsstreifen verwaschen bei etwa 500 mμ).

0,5 g Chlorid werden in trockenem Xylol suspendiert und mit 0,5 g Naturkupfer C unter Stickstoff eingeschmolzen. Nach viertägigem Schütteln bei Zimmertemperatur wird unter Luftabschluß heiß filtriert und das Filtrat mit der berechneten Menge Phenyljodidchlorid umgesetzt. Man läßt die gelbe Lösung verdunsten, kocht mit Benzol aus und kristallisiert das 2,6-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-naphtalin vom F. P. 278—280° aus Xylol aus.

Bei Einwirkung von trockenem Sauerstoff auf die Radikallösung tritt sehr langsam Entfärbung ein. Nach beendeter Oxydation hinterbleibt ein Rückstand, der in den verschiedensten Lösungsmitteln unlöslich ist und keine Kristallisationstendenz zeigt.

Abkömmlinge der 1,5-Naphtalinreihe.

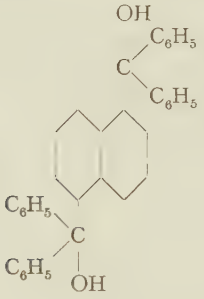
Das 1,5-Dibenzoyl-naphtalin, das von R. Scholl und H. Neumann[1]) durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol und 1,5-Naphtalin-dicarbonsäuredichlorid hergestellt wird, kann man auch auf folgendem Wege gewinnen:

Man bereitet eine Grignard-Lösung aus 6 g Magnesium und 25 ccm Brombenzol in 100 ccm absolutem Äther und läßt in die Lösung eine Suspension von 10 g 1,5-Dicyan-naphtalin in 100 ccm trockenem Benzol zulaufen. Nach

[1]) B. 55, 126 (1922).

vierstündigem Kochen und Zersetzen mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure erhält man das 1,5-Dibenzoyl-naphtalin, das nach dem Trocknen auf dem Wasserbad aus Eisessig umkristallisiert wird. Farblose Kristalle vom F.P. 185—186°. Ausbeute 7 g.

1,5-Bis-(diphenyl-oxy-methyl)-naphtalin.



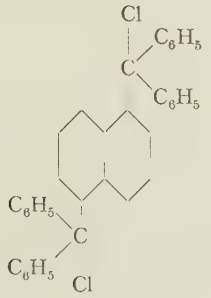
In die Grignardsche Lösung von 16 g Brombenzol und 2,4 g Magnesium läßt man eine Suspension von 8 g 1,5-Dibenzoyl-naphtalin in 100 ccm absolutem Benzol zufließen. Es tritt unter Aufkochen Reaktion ein; das Diketon geht dabei rasch in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich tiefrot. Man erhitzt auf dem Wasserbad 3 Stunden lang zum Sieden, läßt erkalten und behandelt vorsichtig mit eisgekülter Ammoniumchlorid-Lösung. Nach dem Verdunsten der abgehobenen ätherisch-benzolischen Schicht hinterbleibt ein fester Rückstand, der zunächst mit Petroläther verrieben und sodann aus Dioxan umkristallisiert wird. Das Carbinol schmilzt bei 280° unter Zersetzung, wobei man eine Gasentwicklung beobachtet. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine Rotfärbung. Man löst eine kleine Probe Carbinol in Dioxan und fügt tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Es entsteht eine grüne Farbe, die bei weiterem Zusatz von Säure in Rotbraun übergeht.

Gibt man zu der rotbraunen Lösung wieder Dioxan, so kehrt die grüne Farbe zurück.

0,1422 g Substanz: 0,4566 g CO_2; 0,0732 g H_2O.

$C_{36}H_{28}O_2$. Ber.: C = 87,8 % H = 5,7 %.
Gef.: C = 87,5 % H = 5,8 %.

1,5-Bis-(diphenyl-chlor-methyl)-naphtalin.



In die siedende Lösung des Carbinols in Dioxan leitet man trockenes Salzsäuregas ein. Bald darauf beginnt die Abscheidung des Chlorids, die nach einstündigem Durchleiten beendet ist. Zur Reinigung löst man Chlorid in Xylol und leitet noch einmal kurze Zeit Salzsäuregas ein. Nach dem Absaugen und Nachwaschen mit Äther-Petroläther erhält man ein weißes kristallines Pulver vom F. P. 250—251°. Zur Analyse wird es im Vakuum bei 80° getrocknet. In geschmolzenem Phenol löst sich das Chlorid mit grüner Farbe. Mit konzentrierter Schwefelsäure blutrote Farbe.

0,1218 g Substanz: 0,0673 g AgCl.

$C_{36}H_{26}Cl_2$. Ber.: Cl = 13,4 %.
Gef.: Cl = 13,7 %.

Eine Suspension von 1 g Chlorid in absolutem Xylol wird mit 1 g Naturkupfer C versetzt. Nach mehrtägigem

Schütteln erweist sich die tiefrote Lösung als halogenfrei. Die filtrierte Lösung zeigt einen gut begrenzten Absorptionsstreifen bei etwa 470 mμ. Beim Einleiten von Sauerstoff in die Radikallösung wird erst nach vielen Stunden eine Entfärbung beobachtet. Dabei verbleibt eine grünliche Fluoreszenz, die bereits in der Radikallösung festgestellt wurde.

2,7-Dibenzoyl-naphtalin.

Man gibt zu einer Grignard-Lösung, die aus 26 ccm Brombenzol und 6 g Magnesium bereitet wird, 10 g 2,7-Dicyan-naphtalin in feingepulverter Form. Nachdem man das Reaktionsgemisch vier Stunden lang im Sieden gehalten hat, versetzt man mit verdünnter, eiskalter Schwefelsäure, trennt die ätherisch-benzolische Schicht ab und bringt sie zum Verdunsten. Nach dem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther erhält man ein weißes Kristallpulver vom F.P. 171,5—172°. Die Ausbeute an reinem Keton beträgt 7 g.

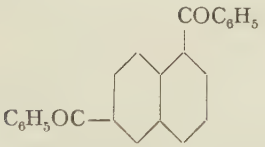
4,401 mg Substanz: 13,180 mg CO_2; 1,99 mg H_2O.

$C_{24}H_{16}O_2$. Ber.: C = 85,7 % H = 4,8 %.
Ge.: C = 85,6 % H = 5,06 %.

In eine ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid, die aus 10 g Brombenzol und 1,5 g Magnesium bereitet wird, werden 4 g 2,7-Dibenzoyl-naphtalin, welches in 50 ccm Benzol suspendiert ist, eingetragen. Es tritt eine lebhafte Reaktion ein, die nach einiger Zeit nachläßt. Das Reaktionsgemisch wird mit eiskalter Ammoniumchloridlösung zersetzt. Nach dem Abdestillieren der ätherisch-benzolischen Lösung hinterbleibt ein gelbes, zähes Öl, das

nicht zur Kristallisation zu bringen ist. Durch Behandlung mit Eisessig, worin es sehr leicht löslich ist, erhält man nach Zugabe von Wasser ein festes Produkt, welches jedoch keinen definierten Schmelzpunkt besitzt. Die Darstellung des Chlorids aus dem Öl durch Behandlung mit Salzsäuregas führte zu Schmieren.

1,6-Dibenzoyl-naphtalin (?).



2 g 1,6-Dicyan-naphtalin in benzolischer Suspension werden in eine Grignard-Lösung von 1,2 g Magnesium und 5,4 ccm Brombenzol eingetragen. Nachdem man die Reaktionsmasse 3—4 Stunden im Sieden hält, versetzt man sie mit verdünnter Schwefelsäure und erhält hierbei einen festen Rückstand. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man ein schwach gelbes Produkt, welches bei 270—272° schmilzt. Mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, beobachtet man Bromwasserstoffentwicklung. Die Substanz ist halogenhaltig. Die Analysenwerte lassen nicht auf ein Diketon schließen. Aus Substanzmangel mußte auf die Konstitutionsermittlung dieser Verbindung verzichtet werden. Beim Umsetzen des 1,6-Dicyan-naphtalins mit berechneter Menge (2 Mol) Phenylmagnesiumbromid erhielt man nach dem Aufarbeiten ein in Silberblättchen kristallisierendes Produkt, welches bei 185—186° schmilzt und sich als halogenfrei erweist.

1,490 mg Substanz: 4,595 mg CO_2; 0,66 mg H_2O.

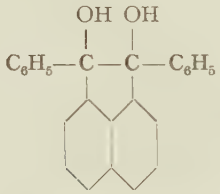
$C_{24}H_{16}O_2$. Ber.: C = 85,7 % H = 4,8 %.
Gef.: C = 84,0 % H = 4,9 %.

Zu der auf die übliche Weise hergestellten Grignardschen Lösung aus 1,3 ccm Brombenzol, 0,3 g Magnesium und 12 ccm Äther werden 1 g gut getrocknetes 1,6-Dibenzoylnaphtalin zugesetzt. Es tritt eine lebhafte Reaktion ein, wobei die Lösung rot-violett wird. Nach fünfstündigem Sieden auf dem Wasserbad zersetzt man die Reaktionsmasse mit verdünnter Essigsäure. Nach dem Abdunsten der ätherischen Schicht hinterbleibt ein gelbes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Die Versuche, das Öl in ein Chlorid überzuführen, schlugen fehl.

3. Derivate der 1,8-Naphtalinreihe.

9,10-Diphenyl-acenaphten-glykol.

F. P. 155°.



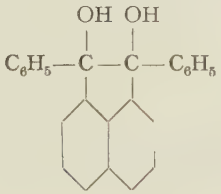
In die Lösung von 17 g Brombenzol und 3 g Magnesium in 15 ccm Äther trägt man portionsweise 4 g Naphtalsäure-anhydrid ein. Die Reaktion verläuft sehr lebhaft, wobei man Auftreten von Farbe beobachtet[1]). Nach mehrstündigem Kochen zersetzt man das Reaktionsgemisch mit verdünnter Essigsäure. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen und hiernach mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Die hellgelbe ätherische Schicht wird sodann abgetrennt.

[1]) Das aus Essigsäure umkristallisierte Naphtalsäure-anhydrid wurde in Natronlauge gelöst; aus dieser Lösung schied man mit Säure die Naphtalsäure aus. Die Naphtalsäure wurde durch Erhitzen im Ölbad in Naphtalsäure-anhydrid zurückverwandelt. Zwecks völliger Reinigung wurde das Anhydrid aus den verschiedensten Lösungsmitteln umkristallisiert.

Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man einen Rückstand, der mit einer kleinen Menge Benzol verrieben wird, wobei die Ausscheidung von Kristallen beginnt. Das Umkristallisieren aus einem Benzol-Petroläthergemisch führte zu einem weißen Kristallpulver vom F.P. 155°. Die Ausbeute an reinem Keton beträgt 2 g. Das Präparat gibt mit dem in der Literatur bekannten 9,10-Diphenyl-acenaphten-glykol vom F.P. 155° keine Depression.

9,10-Diphenyl-acenaphten-glykol.

F.P. 171—173°.



Zu einer ätherischen Phenylmagnesiumbromid-Lösung aus 20 g Brombenzol und 2,2 g Magnesium in 60 ccm Äther fügt man 5 g 1,8-Dibenzoyl-naphtalin[1]) hinzu. Es tritt lebhafte Reaktion ein, wobei sich die Lösung blutrot färbt. Die Reaktionsmasse wurde 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht und nach dem Erkalten mit eiskalter Ammoniumchlorid-Lösung zerlegt. Die hellgelbe ätherische Schicht wird von der wäßrigen abgetrennt und mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt und filtriert. Es hinterbleibt nach dem Abdunsten des Äthers ein gelbes, harziges Produkt, das nach dem Abpressen auf Ton mit wenig Benzol verrieben wird, wobei sich Kristalle ausscheiden. Nochmaliges Umkristallisieren aus einem Gemisch von Chloroform-Petroläther führt zu farblosen Nädelchen, die bei 171—173° schmelzen. Die Mischprobe mit dem oben beschriebenen 9,10-Diphenyl-

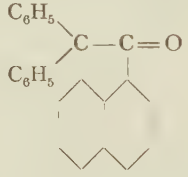
[1]) A. **369**, 201 (1909).

acenaphten-glykol (vom F.P. 155°) ergibt eine Depression. Mit konzentrierter Schwefelsäure beobachtet man eine Gelbfärbung. Die Ausbeute an reinem Glykol beträgt 4 g.

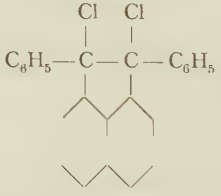
4,995 mg Substanz: 15,510 CO_2; 2,46 mg H_2O.

$C_{24}H_{18}O_2$. Ber.: C = 85,2 % H = 5,4 %.
Gef.: C = 84,66 % H = 5,51 %.

0,1 g Glykol vom F.P. 173° bzw. 0,1 g des Stereoisomeren vom F.P. 155° werden in Eisessig gelöst und die Lösung mit ein bis zwei Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach kurzem Aufkochen erhält man einen Niederschlag vom F.P. 174°, der mit dem in der Literatur bekannten 9-Diphenyl-acenaphtenon[1]) identisch ist.



9,10-Diphenyl-acenaphten-dichlorid.



Durch die Lösung von 0,4 g Carbinol in getrocknetem Chloroform leitet man eine halbe Stunde lang trockenes Salzsäuregas hindurch, wobei man für gute Kühlung sorgt. Nach beendeter Reaktion läßt man das Lösungsmittel verdunsten. Durch Lösen des Rückstandes in wenig Benzol,

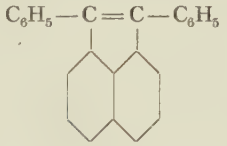
[1]) A. 369, 202 (1909).

dem man bis zur Trübung Petroläther zusetzt, erhält man das Chlorid in reiner Form vom F. P. 185°. Ausbeute an Chlorid 0,25 g. Es schmilzt nach vorausgehendem Sintern unter Zersetzung und Gasentwicklung. Es löst sich mit intensiv blauer Farbe in konzentrierter Schwefelsäure. Unter denselben Versuchsbedingungen stellte man das Chlorid aus dem Glykol vom F. P. 155° dar. Man erhält auf diese Weise ein Produkt, das denselben Schmelzpunkt besitzt und keine Depression gibt. Kocht man eine Probe des Chlorids mit Pyridin oder Dimethylanilin auf, so tritt eine blutrote Farbe auf.

3,220 mg Substanz: 0,611 mg Cl.

$C_{24}H_{16}Cl_2$. Ber.: Cl = 18,91 %.
Gef.: Cl = 19,07 %.

9, 10-Diphenyl-acenaphtylen.



Zu einer Lösung von 0,2 g Chlorid in absolutem Benzol setzt man unter Stickstoff 1 g Naturkupfer C hinzu und schüttelt die Lösung mehrere Tage. Es wird unter Stickstoff[1]) vom Kupfer und Kupferchlorür filtriert und das Filtrat zum Verdunsten gebracht. Nach dem Verreiben des Rückstandes mit Petroläther erhält man ein rotes Pulver, daß sich in Benzol sehr leicht löst. Nach dem Umkristallisieren aus einer Mischung vom Methylalkohol und Eisessig erhält man orangefarbene, seidenglänzende Nadeln vom F. P. 159,5—161°.

[1]) Da der Kohlenwasserstoff sich als sauerstoffunempfindlich erwies, wird seine Darstellung aus dem Dichlorid voraussichtlich auch ohne Ausschluß des Luftsauerstoffs gelingen.

Der rote Kohlenwasserstoff löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

4,835 mg Substanz: 16,765 mg CO_2; 2,33 mg H_2O.

$C_{24}H_{16}$. Ber.: C = 94,7 % H = 5,3 %.
Gef.: C = 94,56 % H = 5,39 %.

Versuche zur Darstellung des 9,10-Diphenyl-acenaphtenglykolates.

1. 0,2 g 1,8-Dibenzoyl-naphtalin werden mit einer Natrium-Kalium-Legierung (50 mg Kalium, 23 mg Natrium) in benzolischer Lösung unter Stickstoff geschüttelt. Die gelbbraune Lösung wird mit Alkohol zersetzt, mehrmals mit Essigsäure und Wasser gewaschen. Man trennt die benzolisch-alkoholische Schicht von der wäßrigen ab und bringt sie zum Verdunsten. Der Rückstand wird mit Methylalkohol verrieben, wobei man ein körniges Produkt erhält, welches aus einer Mischung von Benzol und Petroläther umkristallisiert wird. Die Kristalle schmelzen bei 189° und erweisen sich als 1,8-Dibenzoyl-naphtalin.

2. Beide Diphenyl-acenaphten-glykole, das vom F.P. 155° und das vom F.P. 173°, wurden mit Natrium-Kalium-Legierung in analoger Weise behandelt, ohne daß eine Glykolatbildung festgestellt werden konnte.

3. Man erhitzte beide Glykole unter Stickstoff mit einer Natrium-methylat-Lösung und ließ dabei den Methylalkohol abdestillieren, wobei die Reaktionstemperatur bis auf 180° gesteigert wurde. Während das Benzpinakon unter diesen Bedingungen vorübergehend blau gefärbt wird, blieben die Glykole bei der beschriebenen Operation farblos und konnten aus dem Reaktionsgemisch wieder unverändert zurückgewonnen werden.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Chemischen Institut der Universität zu Marburg in der Zeit vom Februar 1928 bis Juli 1930 ausgeführt.

Herrn Privatdozent

Dr. G. Wittig,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, bin ich für die vielseitigen Anregungen und die jederzeit bereitwilligst erteilte Unterstützung mit Rat und Tat zu großem Danke verpflichtet.

Ferner nehme ich an dieser Stelle Gelegenheit, meinen sämtlichen akademischen Lehrern zu danken, insbesondere gestatte ich mir, Herrn Professor

Dr. H. Meerwein

für die während der ganzen Zeit gezeigte Anteilnahme an meiner Arbeit meinen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Wiemer, wurde am 1. November 1903 als Sohn des Reichsbahnbeamten Wilhelm Wiemer und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Gerling zu Dortmund (Westfalen) geboren. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule besuchte ich die Oberrealschule zu Dortmund in der Zeit von Ostern 1914 bis Ostern 1923 und erhielt das Zeugnis der Reife. Ich studierte an den Universitäten Münster Sommersemester 1923 und Wintersemester 1923/24, Greifswald Sommersemester 1924; Marburg Wintersemester 1924/25 und Sommersemester 1925, wo ich im Herbst 1925 das erste Verbandsexamen ablegte. Ich studierte sodann, nachdem ich das Studium im Wintersemester 1925 unterbrochen hatte, an der Universität Bonn von Sommersemester 1926 bis Sommersemester 1927 einschließlich. Ich bestand im Winter 1927 das zweite Verbandsexamen.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren: Schenk, Ley, Pummerer, Krüger, v. Auwers, Strecker, Weigel, Wittig, Krollpfeiffer, Schaefer, Thiel, Kutscher, Dittler, Göppert, Pfeiffer, Dilthey, Cohn.